

(54) PRODUCTION OF FATTY OIL-MODIFIED RESOL PHENOLIC RESIN

(11) 60-149618 (A) (43) 7.8.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-5114 (22) 13.1.1984
 (71) MATSUSHITA DENKO K.K. (72) KAZUHIKO NEMOTO(1)
 (51) Int. Cl. C08G8.32

PURPOSE: To obtain the titled resin in good yield, by reacting a fatty oil with a phenol in the presence of an acidic catalyst, reacting the product with a formaldehyde and a tert. amine and reacting the obtained product in the presence of a weakly basic catalyst.

CONSTITUTION: A fatty oil such as tung oil or castor oil is reacted with a phenol (e.g., phenol or cresol) in the presence of an acidic catalyst (e.g., p-toluene-sulfonic acid). To this reaction product are added a formaldehyde (e.g., paraformaldehyde) and a tert. amine (e.g., trimethylamine), and the resulting mixture is subjected to a first step reaction in which methylation takes place preferentially. To the obtained reaction product is added a weakly basic catalyst (e.g., ammonia or diethylamine), and the mixture is subjected to a second step reaction in which condensation takes place. In this way, a fatty oil-modified cresol phenolic resin excellent in flexibility, etc., can be obtained in a high conversion.

(54) PRODUCTION OF POLYURETHANE ELASTOMER MOLDING

(11) 60-149623 (A) (43) 7.8.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-5395 (22) 13.1.1984
 (71) TOYO BOSEKI K.K. (72) HIDEYUKI MITAMURA(4)
 (51) Int. Cl. C08G18/65, B29C71/02

PURPOSE: To produce the titled molding excellent in elastic and physical properties, chemical resistance, etc., by molding a polyurethane elastomer formed by reacting an isocyanate group-terminated intermediate polymer with an amino compound and heat-treating the molding.

CONSTITUTION: An isocyanate group-terminated intermediate polymer is produced by reacting a polymer diol (e.g., polyoxytetramethylene glycol) having a ratio of a weight-average MW to a number-average MW ≤ 1.8 with an excess molar amount of an organic diisocyanate (e.g., p-phenylene diisocyanate). This intermediate polymer is reacted with a polyamino compound (e.g., propylenediamine) and a monoamino compound (e.g., dimethylamine) to form a polyurethane elastomer. This elastomer is molded and then heat-treated. This polyurethane elastomer shows very good moldability and its MW can be increased extremely efficiently. Therefore, it can be given performances including excellent elastic properties, chemical resistance, physical properties, etc.

(54) THERMOPLASTIC POLYURETHANE RESIN

(11) 60-149624 (A) (43) 7.8.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-5396 (22) 13.1.1984
 (71) TOYO BOSEKI K.K. (72) KATSUYA EMOTO(2)
 (51) Int. Cl. C08G18/65, C08G18/72, C09D3.72, C09J3.16

PURPOSE: The titled resin soluble in a general-purpose organic solvent and excellent in toughness, abrasion resistance, etc., prepared by using a long-chain diol, a short chain diol containing a branched diol, an organic diisocyanate and an isocyanurate ring-containing triisocyanate.

CONSTITUTION: A thermoplastic polyurethane resin of a MW $\geq 8,000$ prepared by reacting (A) a long-chain diol of a MW of 500~5,000wt% short-chain diol having an alkyl group as a side chain, (C) an organic diisocyanate and (D) an isocyanurate ring-containing triisocyanate at a reactant ratio satisfying relationships I, II, and III (wherein a, b, c, and d are the numbers of moles of components A, B, C, and D, respectively). This polyurethane resin is soluble in a solvent such as methyl ethyl ketone, ethyl acetate or toluene and excellent in mechanical properties such as toughness and abrasion resistance, and has a long pot life and excellent curability when used in a two-component formulation.

$$1 \leq \frac{b}{a} \leq 5 \quad \text{I}$$

$$5 \times 10^{-3} \leq \frac{d}{c+d} \leq 1 \times 10^{-1} \quad \text{II}$$

$$0.9 \leq \frac{a+b}{c+d} \leq 1.3 \quad \text{III}$$

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-149623

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 G 18/65
B 29 C 71/02

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7019-4J
6653-4F

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリウレタン弾性体成形品の製造方法

⑯ 特 願 昭59-5395

⑰ 出 願 昭59(1984)1月13日

⑱ 発 明 者	三 田 村	秀 幸	大津市堅田2丁目1番3号
⑱ 発 明 者	有 松	義 一	大津市木の岡町6番12号
⑱ 発 明 者	斎 藤	実	大津市日吉台4丁目26番7号
⑱ 発 明 者	谷	勝 也	滋賀県滋賀郡志賀町小野1299番地
⑱ 発 明 者	勝 尾	憲 一	敦賀市東洋町9番2-305号
⑲ 出 願 人	東洋紡績株式会社		大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタン弾性体成形品の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 重量平均分子量と数平均分子量との比が1.8以下であるポリマージオールと過剰セルの有機ジイソシアネートを反応させて末端イソシアネート基を有する中間重合体を製造し、次いで該中間重合体と多官能性アミノ化合物および1官能性アミノ化合物を反応させて得られるポリウレタン弾性体を成形後、熱処理することを特徴とするポリウレタン弾性体成形品の製造方法。

2. 多官能性アミノ化合物と1官能性アミノ化合物とがモル比で70:89~30:1である特許請求の範囲第1項記載のポリウレタン弾性体成形品の製造方法。

3. ポリウレタン弾性体成形品が未またはフィルムである特許請求の範囲第1項記載のポリウレタン弾性体成形品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン弾性体成形品の製造方法に関するものであり、その目的は高分子量弾性体成形品、特に弾性的性質、耐薬品性、強度、モジュラス等の物理的性質の優れたフィルム、糸等のポリウレタン弾性体成形品を提供するにある。

一般にポリウレタン弾性体は末端に水酸基を有するポリエステル、ポリエーテルの如きポリヒドロキシ化合物と過剰セル数の有機ジイソシアネートとを反応させ実質的に両末端にイソシアネート基を有する鎖状のポリウレタン中間重合体を製造し、該中間重合体とイソシアネート基と容易に反応しうる活性水素を有するジアミノ化合物等を不活性な有機溶剤中で反応させた後、成形、次いで溶剤を除去することによって弾性的性質を有するフィルム、糸等のポリウレタン弾性体成形品に成形される。ポリウレタン弾性体の特性としては弾性的性質以外に耐薬品性、強度及び耐摩耗性等の物理的性質、さらには耐光性等も重要な性能である。特に弾性的性質、耐薬品性、物理的性質に対

し、非常に望ましい性能を付与するには高分子量のポリウレタン弾性体を用いることが良いとされている。従来、高分子量のポリウレタン弾性体を得る方法として、特公昭29-5541号公報、特公昭40-3717号公報、特公昭41-3715号公報、特公昭41-4468号公報、特公昭47-14143号公報等に記載される如く、イソシアネートとポリマー末端の活性水素等の反応を利用するような方法が種々知られている。しかし、反応のコントロールが難しいことや、主として3次元構造が生成すること等によつて所望する高分子量のポリウレタン弾性体を得られ難い欠点を有している。フィルム、糸等の弾性的性質、耐薬品性、物理的性質をすべて満足するような方法はまだ見出されていない。

本発明者等は上記の問題を解決し高分子量ポリウレタン弾性体成形品を得べく鋭意研究の結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、重量平均分子量と数平均分子量との比が1.8以下であるポリマージオールと過剰モルの有機ジイソシアネ

ートおよび所望により少量の水、低分子グリコール等を反応させて末端イソシアネート基を有する中間重合体を製造し、次いで該中間重合体と多官能性アミノ化合物および1官能性アミノ化合物を反応させて得られるポリウレタン弾性体を成形後、熱処理することを特徴とするポリウレタン弾性体成形品の製造方法である。

本発明により成形性が良好で、かつ非常に効率よく高分子量化することができ、それに伴つて弾性的性質、耐薬品性、物理的性質等の優れた性能を付与することができる。

本発明における中間重合体の製造に用いられるポリマージオールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシペンタメチレングリコール、ポリオキシヘキサメチレングリコール等のポリエーテルジオール、アジピン酸、セバチン酸、マレイン酸、イタコン酸、アゼライン酸、マロン酸等の二塩基酸の1種または2種以上とエチレングリコール、

1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、1,10-デカンジオール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール等のグリコールの1種または2種以上とから得られたポリエステルジオール、ポリーカプロラクトン、ポリバレロラクトン等のポリラクトンジオール、またポリエステルアミドジオール、ポリエーテル-エステルジオール、ポリカーボネートジオール等をあげることができる。ポリマージオールの分子量は通常600~7000程度であり、好ましくは1000~5000である。本発明におけるポリマージオールは分子量分布、すなわち重量平均分子量と数平均分子量との比が1.8以下であることが必要であり、好ましくは1.5以下である。重量平均分子量と数平均分子量との比が1.8を越えると得られるポリウレタン弾性体は熱処理しても高分子量化し難く、弾性的性

質、耐薬品性、強度、モジュラス等の物理的性質も改善し難くなる。該比が1.8以下、特に好ましくは1.5以下になるとポリウレタン弾性体成形品は熱処理により効率よく高分子量化し、かつ弾性的性質、耐薬品性、強度、モジュラス等の物理的性質を改良することができる。なお、本発明でいうポリマージオールの重量平均分子量と数平均分子量は公知のグルバ-ミエ-シロンクロマトグラフより求めた値である。

本発明において使用する有機ジイソシアネートとしては脂肪族、脂環族及び芳香族のジイソシアネートの内、反応条件下で溶解または液状を示すものすべてを適用できる。例えば、p-フェニレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナートフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-イソシアナトフェニル)メタン、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が例示され、本発明で用いられるポリヒドロキシ化合物の

セル量に対する有機ジイソシアネートとのセル量の比は、望ましい弾性的性質、物理的性質を考慮すると1:1.5~1:2.5であるが特に限定されるものではない。

また、多官能性アミノ化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、カルボジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、N,N'ビス(γ-アミノプロピル)-N,N'-ジメチルエチレンジアミンなどの2官能性脂肪族ジアミンを例示することができる。

同時に使用する1官能性アミノ化合物として、例えば1官能性第2級アミンには、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、メチル-γ-プロピルアミン、メチル-イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、メチル-γ-ブチルアミン、メチル-イソブチルアミン、メチル-イソアミルアミン等が挙げられる。

1官能性アミノ化合物の量は全アミノ化合物に

対し1~30セル多であり、好ましくは5~20セル多である。ポリマー-ジオールの重量平均分子量と数平均分子量の比を横軸に、鎖延長反応時における1官能性アミノ化合物/全アミノ化合物(セル多)を縦軸にとつたとき、第1図④で示される領域であることが必要であり、特に好ましい範囲が⑤で示される領域である。なお、多官能性アミノ化合物と1官能性アミノ化合物の合計使用量は中間重合体中のイソシアネート基のセル数に対し少くとも等セルであり、好ましくは過剰セルである。本発明の領域外では得られるポリウレタン弾性体を熱処理しても高分子量化しにくく、弾性的性質が劣るほか耐薬品性および強度等の物理的性質も劣る欠点を有する。しかし、本発明の領域ではポリウレタン弾性体を効率よく高分子量化することができ、かつ弾性的性質、耐薬品性、強度、モジュラス等の物理的性質を著しく改善することができる。

本発明のポリウレタン弾性体溶液には所望により更にガス貫透防止剤、紫外線吸収剤のような安

定剤、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛のような無機微粒子、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ポリテトラフルオロエチレン、オルガノポリシロキサン等の粘着防止剤、防曇剤、その他配合剤を適宜配合することができる。

かくして得られた溶液は常法により糸、フィルム等に成形したり、コーティング剤等として使用することができるが、特に糸、フィルムに適用して効果的である。成形後通常、溶剤を除去した後、熱処理することにより、ポリウレタン弾性体を高分子量化し物性を改善する。かくして成形性がすぐれ、かつ成形後は物性のすぐれた高分子量ポリウレタン弾性体成形品が得られる。なお、本発明という高分子量のポリウレタン弾性体とはN,N'-ジメチルアセタミド中のポリマーの固有粘度が1.5以上であり、好ましくは1.8~2.5である。固有粘度は式 $\eta_{sp}(g/100)/C$ により与えられる。 η は30℃におけるポリマーの希薄溶液の粘度であり、 η_{sp} は同じ装置、同じ濃度における溶液の

粘度、Cは0.3であつて溶液100ml中に含まれるポリマーのグラム数である。

本発明で行われる熱処理温度は通常、常圧下40~150℃、好ましくは60~100℃で処理時間は成形品の形態、熱処理温度、熱処理方法、装置等によつても異なるため特に限定するものではないが、通常24時間以内である。特に減圧下での加熱等により時間を短縮することもできるが2~24時間程度が好ましい。本発明により得られたポリウレタン弾性体成形品は従来の積層的に架橋されたタイプのポリウレタンエラストマーとは異なり、非常に高分子量であるにもかかわらず取扱いやすく、しかも優れた弾性的性質、耐薬品性、物理的性質を有するものである。以上の如く本発明の効果は著くべきものであるが、その効果の理由については必ずしも明確ではない。

本発明をさらに具体的に実施例で説明するが、実施例中のフィルムおよび糸の特性は以下に示す方法で測定した。なお、実施例中の部は重量基準である。

強伸度、モジュラス、弾性回復性は引張り試験機により測定した。

- (1) 強度(σ/d)は1000%/分の速度で伸長した時の切断強度である。
- (2) 伸度(ϵ)は1000%/分の速度で伸長した時の切断伸度である。
- (3) モジュラス(σ)は1000%/分の速度で300%まで伸長した時の伸長応力である。
- (4) 弾性回復率(ϵ)は1000%/分の速度で300%伸長後緊張を除去し、1分間放置後の(1-(未回復率)) $\times 100$ %値である。
- (5) 耐薬品性はクロロホルム(室温)中におけるフィルム浸漬前後の体積比である。
- (6) 熱水収縮率(ϵ)は熱水処理前後の2点間距離の差である。
- (7) 繰返し伸長未回復率(ϵ)は、60サイクル/分の速度で100から200%までのくり返し伸長時(10,000回)の未回復率である。

なお、以下の実施例においては、以下に示す略号を使用する。

・ポリオキシエタトラメチレンジグリコール
略号 PTMG

・ビス(4-イソシアネートフェニル)メタン
MDI
・エチレンジアミン
EDA
・プロピレンジアミン
PDA
・ジエチルアミン
DEA
・ジイソプロピルアミン
DPA
・N,Nジメチルホルムアミド
DMF
・N,Nジメチルアセタミド
DMAC

なお、実施例中の部および多は特記記載しないかぎり重量によるものである。

実施例 1.

分子量2,000(\bar{M}_w/\bar{M}_n 比2.0)のPTMG1000部、MDI219部、乾燥DMF656部を仕込み40℃で1時間加熱して末端イソシアネート基を有する中間重合体を製造後、室温まで冷却した。別に乾燥DMF1900部にDPA4.3部とPDA24.8部を加えた溶液中に、上記中間重合体溶液1780部を激しく攪拌下に加えて鎖伸長反応を行

い、次いで安定剤の溶液を加えてポリウレタン弾性体溶液を得た。

同様な方法で第1表(1-2、1-4)に示したPTMGを用いて重合しポリウレタン重合体溶液を夫々得た。得られたポリウレタン弾性体の粘性溶液は32%の固形分を有し、そして30℃で2500~2800ポイズの粘度を有していた。

得られた各々の重合体溶液をガラス板上に注ぎ、60℃で一週間乾燥し厚さ50 μ mの均一なフィルムを得た。次いで100℃で8時間熱処理した該フィルムの弾性回復性、耐薬品性、重合体粘度を測定した。その結果を第2表に示した。

実施例 2.

分子量1800(\bar{M}_w/\bar{M}_n 比2.6)のPTMG1000部、MDI215部、乾燥DMAC654部を仕込み40℃で1時間加熱して末端イソシアネート基を有する中間体を製造後、室温まで冷却した。別に乾燥DMAC1420部にEDA15.9部とDEA0.6部を各々加えた溶液中に、上記中間重合体溶液1650部を激しく攪拌下に加えて鎖伸長反応を行

った。次いで安定剤の溶液を加えてポリウレタン弾性体溶液を得た。同様な方法で第1表(2-2、2-3、2-4、2-5)に示したPTMGを用いて重合を行つた。得られたポリウレタン弾性体の粘性溶液は3.5%の固形分を有し、そして30℃で2000~2400ポイズの粘度を有していた。得られた重合体溶液から実施例1と同様にフィルムを作り熱処理(80℃で24時間)後物性を測定した。その結果を第2表に示した。

第 1 表

実験番号		重合剤アミン/ 化合物(重量%)	PTMG分子量 ⁽¹⁾	\bar{M}_w/\bar{M}_n ⁽²⁾	
1-1	比較例		11	2000	2.0
1-2	"		22	"	1.4
1-3	本発明	DPA	12	"	1.7
1-4	"		8	"	1.4
2-1	比較例		8	1800	2.6
2-2	"		23	"	1.4
2-3	本発明	DEA	16	"	1.7
2-4	"		23	"	1.3
2-5	"		14	"	1.3

- (1) OH価より求めた数平均分子量
 (2) ゲルパーミエーションクロマトグラフより求めた重量平均分子量(\bar{M}_w)と数平均分子量(\bar{M}_n)との比

第 2 表

実験番号		ポリマー固有粘度 (dl/g) (2)	フィルム物性	
			耐薬品性	弾性回復性
1-1	比較例	1.3	7.0	7.9 (1)
1-2	"	0.9	7.2	7.7
1-3	本発明	1.5	5.8	8.3
1-4	"	1.9	5.2	8.7
2-1	比較例	1.2	7.5	7.8
2-2	"	1.0	8.0	7.1
2-3	本発明	1.6	8.9	8.5
2-4	"	1.8	8.3	8.8
2-5	"	2.2	8.1	9.3

(1) 0℃

(2) ポリマー固有粘度はN,Nジメチルアセタミド中0.3g/100mlの濃度で30℃で測定

本発明方法である実験番号1-3、1-4、2-3、2-4、2-5のものは優れた弾性的性質、

耐薬品性を有し、かつ高分子量のポリウレタン弾性体フィルムであつた。また、実験番号1-3、2-3は耐薬品性が改良されることからコーティング剤として有用である。

実施例3.

実施例1、2で得られた重合体溶液を脱泡後、直径0.15mmのオリフィスを5個有する紡糸口金を用いて乾式紡糸し、480m/分の速度で撚取り40デニールのフィラメントを得た。

第 3 表

実験番号		濃度 (g/dl)	伸度 (%)	(1) 弾性率 (g)	(2) 繰返し伸長時の伸縮率 (%)	熱水収縮率 (%)
1-1	比較例	1.08	480	10.5	21.3	12.1
1-2	"	1.00	470	10.7	23.0	13.0
1-3	本発明	1.28	515	11.8	8.8	5.9
1-4	"	1.38	305	12.9	5.7	3.8
2-1	比較例	1.02	495	10.1	25.1	12.5
2-2	"	0.98	501	9.9	20.2	12.0
2-3	本発明	1.23	520	11.9	6.9	6.0
2-4	"	1.35	530	12.7	8.8	3.9
2-5	"	1.45	515	13.0	4.5	3.4

(1) 300%伸長時の伸長応力

(2) 9℃、10,000回 繰返し伸長

実施例4.

実施例1、2から得られた実験番号1-1、1-4、2-3、2-5のポリウレタン弾性体を熱処理した時のポリマーの固有粘度 (dl/g) 変化を第4表に示した。

第 4 表

実験番号	1-1	1-4	2-3	2-5
0	0.9	0.9	0.9	1.0
25	1.0	1.1	1.1	1.2
5	1.1	1.3	1.3	1.4
8	1.2	1.5	1.4	1.7
18	1.3	1.7	1.5	2.1
24	1.3	1.8	1.6	2.2
2	1.3	1.7	1.5	2.0
5	1.4	1.8	1.6	2.3
8	1.4	2.0	1.7	2.4

本発明方法である実験番号1-4、2-3、2-5のものは驚くべきことに非常に高分子量化し

易いポリウレタン弾性体であつた。

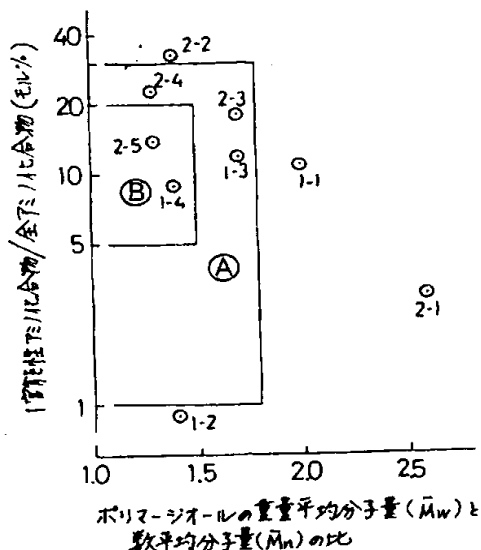
4. 図面の簡単な説明

第1図はポリウレタン重合体製造におけるポリマージオールの重量平均分子量(\bar{M}_w) / 数平均分子量(\bar{M}_n)比と、1官能性アミノ化合物 / 全アミノ化合物 (モル%) の関係を示した図であり、④で示される領域が本発明であり、⑤で示される領域が特に好ましい範囲である。

特許出願人 東洋紡績株式会社

昭和59年9月11日

第1図



特許庁長官 志賀 学 殿

適

1. 事件の表示

昭和59年特許願第5595号

2. 発明の名称

ポリウレタン弾性体成形品の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

(516) 東洋紡績株式会社

代表者 茶谷 周次郎

4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄および発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲 別紙のとおり

(2) 明細書第2頁第4～5行目の「モジュラス」を「耐摩耗性」に訂正する。

(3) 明細書第2頁第14行目の「成形、」を削除する。

(4) 明細書第2頁第18行目の「耐薬品性」を削除する。

(5) 明細書第2頁第19行目の「さらには」と「耐光性」との間に「耐薬品性、」を挿入する。

(6) 明細書第3頁第12行目の「ことができる。」を「ことができるが、本発明では就中ポリオキシテトラメチレングリコールが好ましい。」に訂正する。

(7) 明細書第6頁第19行目の「等」を「およびこれらの混合物等」に訂正する。

(8) 明細書第7頁第10～11行目の「などの」を「およびこれらの混合物等の」に訂正する。

(9) 明細書第7頁第19行目の「等」を「およびこれらの混合物等」に訂正する。

(10) 明細書第8頁最終行の「更に」と「ガス黄変防止剤」との間に「酸化防止剤、」を挿入する。

別 紙

特許請求の範囲

1. 重量平均分子量と数平均分子量との比が1.8以下であるポリマー-ジオールと過剰モルの有機ジイソシアネートを反応させて求核イソシアネート基を有する中間重合体を製造し、次いで該中間重合体と多官能性アミノ化合物および1官能性アミノ化合物を反応させて得られるポリウレタン弾性体を成形後、熱処理することを特徴とするポリウレタン弾性体成形品の製造方法。

2. ポリマー-ジオールが分子量600～7000のポリオキシテトラメチレングリコールである特許請求の範囲第1項記載のポリウレタン弾性体成形品の製造方法。

3. 多官能性アミノ化合物と1官能性アミノ化合物とがモル比で70:30～30:70である特許請求の範囲第1項記載のポリウレタン弾性体成形品の製造方法。

4. ポリウレタン弾性体成形品が糸またはフィ

特開昭60-149623(7)

ルムである特許請求の範囲第1項記載のポリウレ
タン弾性体成形品の製造方法。